

**PRIORIT  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



FR00/1742

PCT/FR 00/01742

10/031489

REC'D 02 AUG 2000  
WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

29 JUIN 2000

Fait à Paris, le .....

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersbourg  
75800 PARIS Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réserve à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

**21 JUIL 1999**

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

**9909462**

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

**75 INPI PARIS**

DATE DE DÉPÔT

**21 JUIL 1999**

### 2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

brevet d'invention  demande divisionnaire



certificat d'utilité  transformation d'une demande de brevet européen

différencier  immédiat

Établissement du rapport de recherche

différencier  immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance  oui  non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

**Composition d'enrobage pour fromages.**

### 3 DEMANDEUR (S) n°SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

Forme juridique

**FROMAGERIES BEL**

Nationalité (s)

**Française**

Adresse (s) complète (s)

**4, rue d'Anjou 75008 PARIS**

Pays

**FR**

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre

### 4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

oui

non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

### 5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

requise pour la 1ère fois

requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

### 6 DECLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

### 7 DIMENSIONS antérieures à la présente demande

n°

date

n°

date

### 8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

**CABINET LAVOIX**

**M. OBOLESKI**

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

## DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

99 09462

## DÉPARTEMENT DES BREVETS

6bis, rue de Saint-Pétersbourg  
5800 Paris Cédex 08  
tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

## TITRE DE L'INVENTION :

**Composition d'enrobage pour fromages.**

## LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

**FROMAGERIES BEL**  
**4, rue d'Anjou 75008 PARIS FRANCE**

## DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

**CHASSAGNE Marie-Hélène**  
**La HIGAUDIERE**  
**2 Impasse des Bois**  
**41100 MARCILLY FRANCE**

**IMBERT Annie**  
**19 Rue R. Degert**  
**94400 VITRY SUR SEINE FRANCE**

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Paris, le 24 novembre 1999

**CABINET LAVOIX**  
**M. MONCHENY n° 92.1179**

*A. Moncheny*

La présente invention concerne un procédé d'enrobage de fromages. Elle concerne également des compositions d'enrobages de fromages nouvelles ainsi qu'un procédé de fabrication de ces enrobages.

Certains fromages plus particulièrement des fromages à pâte pressée, sont conservés sous un enrobage protecteur évitant d'une part la dessication du fromage d'autre part l'altération du fromage par des moisissures. Plusieurs types d'enrobage sont largement utilisés à cette fin ou ont été décrits à cet effet.

On peut citer notamment :

- 10 - des enduits à base de matériaux plastiques synthétique(s) de type polymère d'acétate de vinyle ; dans ce cas l'enrobage est relativement perméable à l'eau et aux gaz ; par ailleurs cet enrobage ou enduit est généralement peu épais , adhérent à la surface du fromage, il nécessite pour son élimination l'écroûtage du fromage.
- 15 - des compositions d'enrobages utilisant avantageusement les propriétés de fusion / cristallisation de leurs constituants lesquels sont liquides aux températures d'enduction par trempage ou pulvérisation des fromages (45 à 90°C) et cireux et solides à température ambiante.

Ces matériaux doivent présenter un caractère plastique et  
20 malléable, être peu cassants et ne pas adhérer au fromage lors de leur élimination au moment de la consommation des fromages.

Ces compositions sont généralement constituées d'une ou de plusieurs couches d'épaisseur variable de cires d'hydrocarbures constituées d'un mélange de paraffines, de cires microcristallines et éventuellement d'huiles minérales. Ce type d'enrobage ainsi que son mode d'application est décrit dans  
25 FR 1 453 977.

- des monoglycérides acétylés à l'état fondu qui présentent la propriété de se solidifier sous forme de cristaux polymorphes au cours du refroidissement jusqu'à la température ambiante en donnant des produits cireux,  
30 non gras et relativement flexibles. Ces propriétés ont permis de suggérer l'utilisation de ces produits comme enrobages, notamment de fromages.

Ainsi EP 0 141 299 décrit plus particulièrement un enrobage pour fromages constitué d'une première couche interne à base d'un mélange d'esters

d'acide acétique de monoglycérides d'acides gras et d'une deuxième couche externe constituée d'une cire traditionnelle pour enrobage de fromage.

EP 0 403 030 décrit une composition d'enrobage de fromages constituée d'un mélange de mono et diglycérides estérifiés par différents acides (acétique, lactique, citrique) et de cires d'origine végétale.

EP 0 679 337 décrit une composition d'enrobage de fromages constituée de monoglycérides acétylés obtenus à partir d'acides gras à longue chaîne (plus de 80 % en poids d'acide stéarique et bénénique) ayant un point de fusion élevé et un temps de solidification court.

Enfin, EP 0 811 664 décrit une composition d'enrobage de fromages comprenant avantageuse des mono et diglycérides d'acides gras associés à une substance résineuse qui est un ester méthylique de colophane hydrogénée, une colophane hydrogénée estérifiée par du glycérol ou un mélange de ceux-ci.

Toutefois, les différentes compositions énumérées ci-dessus présentent des inconvénients lors de leur utilisation comme enrobages de fromages :

Ainsi, les cires d'hydrocarbures, en dépit d'excellentes propriétés fonctionnelles ont un impact environnemental négatif et bien que l'innocuité des catégories d'hydrocarbures utilisées ait été reconnue, leur utilisation est susceptible d'être limitée à plus ou moins longue échéance par les réglementations de certains pays.

Les enrobages constitués majoritairement de mono et diglycérides d'acides gras présentent selon les cas les défauts suivants:

- une résistance mécanique (résistance aux chocs) généralement moins bonne que les cires d'hydrocarbures ;
- un caractère cassant avec une tendance à l'écaillage lors de leur élimination au moment de la consommation du fromage notamment lorsque l'ouverture de l'enrobage est réalisée par une bande (tircel) lorsque des produits à point de fusion élevé obtenu à partir d'acides gras à longue chaîne sont utilisés ;
- un caractère collant et gras au toucher pour des produits obtenus à partir d'acides gras à chaîne plus courte.

Bien que, de manière générale, ces enrobages présentent de bonnes propriétés plastiques à des températures proches de la température ambiante, on constate un moins bon comportement de ces enrobages à des températures nettement supérieures ou inférieures à la température ambiante  
5 susceptibles de survenir au cours du cycle de distribution des fromages. Ainsi certains produits apparaissent trop cassants à des températures de l'ordre de 4°C alors que d'autres présentent un caractère très collant avec apparition de "graissage", collage au suremballage, migration éventuelle des colorants, ou de composants glycériques de l'emballage.

10 Enfin, les constituants de ces enrobages ont une structure chimique très proche de celle des triglycérides du fromage, ce qui peut favoriser leur miscibilité et leur entraînement éventuel vers le fromage accompagné de l'entraînement de colorant liposoluble ; de plus, ces produits sont sensibles à l'action des lipases présentes dans des fromages comme l'attestent les tests de  
15 sensibilité à la lipase pancréatique.

Ces produits étant susceptibles de se dégrader au contact des enzymes des microorganismes du fromage, des défauts de goût peuvent apparaître au cours du vieillissement des fromages.

Par ailleurs, des travaux réalisés par la Demanderesse montrent  
20 que des cires obtenues par estérification d'acides gras et d'alcools gras conduisent à des résultats inappropriés pour leur usage comme enrobages de fromage. En effet, bien que ces compositions aient un comportement thermique (courbe de teneur en solides en fonction de la température) proche des cires à fromage à base d'hydrocarbures d'origine pétrolière, les enrobages de fromage  
25 réalisés à partir de ces composants sont généralement cassants quelque soit la diversité des chaînes grasses utilisées et ceci même en présence d'additifs divers susceptibles de freiner la cristallisation de ces cires.

Le but de la présente invention est de proposer des enrobages dont les propriétés sont améliorées par rapport aux enrobages décrits dans l'état de la  
30 technique, notamment un enrobage ayant des propriétés mécaniques satisfaisantes à température ambiante mais également aux températures extrêmes susceptibles de survenir y compris de manière accidentelle dans le cycle des fromages, qui n'est ni cassant, ni collant, dont les constituants ne

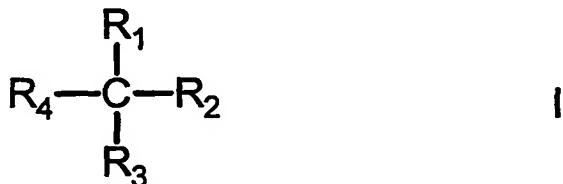
migrent pas vers le fromage, qui est d'une innocuité totale et qui peut être détaché facilement lors de la consommation de fromage.

L'invention a ainsi pour objet un procédé d'enrobage de fromages, notamment de fromages à pâte pressée, caractérisé en ce que l'on applique sur 5 des fromages entiers ou des portions de fromage, une composition d'enrobage comprenant de 60 % à 100 % en poids d'un produit d'estérification d'au moins un acide gras et d'au moins un polyol à chaîne ramifiée ayant au moins 3 atomes de carbone et au moins 2 groupes OH.

Le polyol au sens de la présente invention comprend 10 avantageusement au moins 5 atomes de carbone, le squelette hydrocarboné étant avantageusement saturé. On préfère en particulier les polyols comprenant un groupe néopentylique substitué.

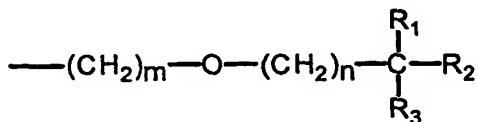
De préférence le polyol selon l'invention répond à la formule générale :

15



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  identiques ou différents sont choisis parmi un groupe 20 alkyle en  $C_1-C_6$ , notamment méthyle ou éthyle, ou hydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , notamment hydroxyméthyle ; ou  $R_4$  représente un groupe

25



$m$  et  $n$  identiques ou différents étant un nombre entier de 1 à 6, avantageusement 1 à 3, de préférence égaux à 1,  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  étant tels que définis précédemment, sous réserve que deux au moins de  $R_1$  à  $R_4$  représentent un groupe hydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ .

30 Parmi les polyols préférés, on peut citer notamment le pentaérythritol, le néopentylglycol, le triméthyloléthane, le triméthylolpropane et le dipentaérythritol, le pentaérythritol étant plus particulièrement préféré.

Les acides gras de la présente invention répondent à la définition généralement acceptée pour ces composés à savoir des acides monocarboxyliques contenant uniquement des éléments carbone, hydrogène et oxygène et consistant en un radical hydrocarbyle de préférence alkyle attaché au groupe carboxyle. Parmi ceux-ci, on préfère généralement les acides gras saturés de formule générale  $C_nH_{2n}O_2$ . L'acide méthanoïque et l'acide éthanoïque sont les deux membres les plus petits de la série, laquelle comprend également les acides palmitique et stéarique. Les acides gras au sens de l'invention englobent également les acides de la série oléique à savoir de formule  $C_nH_{2n-2}O_2$  comprenant une double liaison, parmi lesquelles l'acide acrylique représente celui ayant le plus petit nombre d'atomes de carbone.

On peut également citer la série de l'acide linoléique de formule  $C_nH_{2n-4}O_2$  comprenant deux double liaisons et la série de l'acide linolénique de formule  $CH_{2n-6}O_2$  comprenant trois double liaisons.

Il existe également des acides gras naturels ayant quatre doubles liaisons ou plus, ainsi que des acides gras comportant des groupements hydroxyles dans la molécule et des acides gras cycliques. Tous les acides gras qui viennent d'être mentionnés sont inclus dans la présente invention.

De préférence, le produit d'estérification des acides gras et du polyol, représentant le composant principal de l'enrobage est obtenu par estérification du polyol décrit précédemment avec au moins un acide gras appartenant aux deux groupes suivants :

- (A) au moins un acide gras d'un premier groupe ayant une plage de fusion élevée (aux alentours de 70-80°C) ; et
- (B) au moins un acide gras d'un second groupe ayant une plage de fusion basse (aux alentours de 24-30°C), l'écart de plages de fusion des groupes (A) et (B) étant d'au moins 40°C, avantageusement d'au plus 60°C.

Le groupe d'acides gras (A) comprend généralement des acides gras saturés ou insaturés comportant plus de douze atomes de carbone.

Ces derniers sont avantageusement choisis parmi les acides gras hydrogénés de palme et de colza et de préférence parmi les acides gras d'huile de colza riches en acide bêhénique.

Le groupe d'acides gras (B) comprend avantageusement des gras saturés ou insaturés ayant de 1 à 12 atomes de carbone ; ils sont choisis avantageusement parmi les acides gras de coprah hydrogéné, l'acide octanoïque, l'acide décanoïque et leurs mélanges.

5 Le groupe d'acides gras (B) comprend également les acides acétique et lactique.

La quantité d'acides gras (B) représente avantageusement de 0 à 50 % en poids du poids total des acides gras présents dans l'ester de polyol et la quantité d'acides gras (A) représentent généralement de 50 à 100 % en poids 10 par rapport au poids total des acides gras de la composition d'enrobage.

On préfère choisir le rapport molaire (B)/(A) de façon à ce qu'il soit compris entre 0,8 et 1,5, avantageusement entre 1 et 1,3.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec des enrobages comprenant également un acide polycarboxylique celui-ci étant présent de 15 préférence sous la forme d'un produit d'estérification du polyol tel que décrit ci-dessus et des acides gras (A) et (B) tels que décrits ci-dessus.

L'acide polycarboxylique est avantageusement un acide dicarboxylique. Avantageusement l'acide dicarboxylique comprend de 2 à 16 atomes de carbone, de préférence de 2 à 12 atomes de carbone et une chaîne 20 hydrocarbonée insaturée ou de préférence saturée avantageusement polyalkylène éventuellement substituée par des groupes hydroxyles ou oxo.

On peut citer en particulier les acides sébacique, adipique, succinique, malique et oxalique.

La quantité d'acide polycarboxylique avantageusement 25 dicarboxylique peut aller jusqu'à 20 % de la composition finale, celui-ci étant présent sous forme libre ou avantageusement au moins partiellement et jusqu'à totalement estérifiée avec le polyol décrit ci-dessus.

La présence de l'acide polycarboxylique permet notamment de réduire le caractère cassant à basse température des enrobages. Selon la nature 30 de l'acide polycarboxylique, notamment dicarboxylique, utilisé, le taux d'incorporation de celui-ci dans l'ester de polyol varie entre 3 et 20 % et de préférence entre 3 et 10 % par rapport au poids total initial de l'acide polycarboxylique présent dans le mélange réactionnel.

Les propriétés les plus intéressantes sont obtenues lorsque l'acide carboxylique est un acide dicarboxylique comprenant un nombre d'atome de carbone faible de préférence inférieur à 6. Parmi les acides préférés figurent l'acide oxalique et l'acide malique. Les inventeurs pensent sans être liés par cette théorie, que l'introduction des acides dicarboxyliques augmente la flexibilité des molécules du produit d'estérification, soit par condensation des esters sur eux-mêmes grâce à la présence d'une fonction réactive supplémentaire portée par l'acide dicarboxylique ou polycarboxylique, soit simplement par estérification d'une fonction alcool du polyol par un acide dicarboxylique à chaîne courte.

La quantité d'acide polycarboxylique ajoutée dans le mélange réactionnel de départ est ajustée en fonction du rapport molaire d'acide gras choisi dans la plage décrite ci-dessus.

Des enrobages possédant les caractéristiques les plus remarquables sont obtenus pour un rapport fonctions alcools/fonctions acides supérieur à 1, de préférence entre 1,0 et 2,0, les fonctions acides étant celles des acides gras et le cas échéant du polyacide.

Il est également possible pour améliorer les propriétés des enrobages de l'invention d'ajouter à ceux-ci une quantité allant jusqu'à 20 %, avantageusement comprise entre 5 et 15 % d'un plastifiant. Généralement ces plastifiants sont des matériaux polymères. On peut citer en particulier les copolymères d'acrylate de méthyle ou d'acrylate de butyle et d'éthylène, des copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène, ou d'autres substances polymères miscibles aux substances de base et capable d'influer sur les propriétés rhéologiques de la composition d'enrobage soit au cours du procédé d'enrobage, soit sur les propriétés des enrobages finaux eux-mêmes.

La composition d'enrobage selon l'invention peut également comprendre des colorants.

L'invention a également pour objet une composition d'enrobage pour fromages, caractérisée en ce qu'elle comprend de 60 à 100 % en poids du produit d'estérification d'un polyol à chaîne ramifiée ayant au moins 3 atomes de carbone et au moins 2 groupements OH et

- d'au moins un acide gras (A), et
- d'au moins un acide gras (B),

les acides gras (A) présentant une plage de fusion supérieure à celle des acides gras (B) d'au moins 40° C.

Cette composition d'enrobage a avantageusement les caractéristiques décrites ci-dessus en relation avec le procédé d'enrobage.

5 L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une composition d'enrobage telle que définie ci-dessus caractérisé en ce que l'on réalise une réaction d'estérification entre au moins un polyol tel que défini précédemment avec au moins un acide gras d'un premier groupe (A) et au moins un acide gras d'un second groupe (B) tels que définis précédemment et  
10 éventuellement au moins un acide polycarboxylique, notamment dicarboxylique tel que défini précédemment, avantageusement présents en un rapport molaire B/A compris entre 0,8 et 1,5 avantageusement entre 1 et 1,3, et éventuellement on ajoute au produit d'estérification obtenu un plastifiant compatible avec des aliments, notamment un copolymère d'acrylate ou de méthyle ou d'acrylate de  
15 butyle et d'éthylène, ou un copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène.

La réaction d'estérification est conduite généralement à température élevée, de préférence entre 160 et 250°C, plus avantageusement entre 200 et 230°C, en l'absence de catalyseur. L'absence de catalyseur permet de simplifier les étapes du procédé et notamment d'éviter la décoloration et la  
20 nécessité d'une étape supplémentaire d'élimination du catalyseur. Le plastifiant est de préférence ajouté après la réaction d'estérification lors du refroidissement du mélange réactionnel à température plus basse, de préférence aux environs de 150°C. Une étape de désodorisation est généralement conduite après la réaction d'estérification et éventuellement après addition du plastifiant ; elle consiste  
25 avantageusement en une distillation neutralisante à une température comprise entre 200 et 300°C sous vide.

On choisira avantageusement la composition du mélange réactionnel dans les plages indiquées précédemment en fonction des propriétés que l'on recherche pour l'enrobage final.

30 La température de cristallisation est une propriété importante pour l'enrobage des fromages notamment pour permettre une solidification rapide de celui-ci après l'application de la composition d'enrobage sur le fromage entier ou les portions de fromage. Il n'est pas souhaitable d'avoir une température de

cristallisation trop élevée, celle-ci pouvant induire des dommages sur le produit au moment de l'enrobage et également conduire à des enrobages finaux cassants.

Les inventeurs ont également mis en évidence le fait que les esters 5 de polyol selon l'invention n'étaient pas sensibles à l'action de la lipase pancréatique contrairement aux produits de l'état de la technique dérivés du glycérol.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention.

10 **EXEMPLE 1 :**

**Préparation d'une composition d'enrobage selon l'invention.**

400 g d'acide bénénique, 200 g d'un mélange d'acide octanoïque et décanoïque, 120 g d'acide oxalique anhydre et 180 g de pentaérythritol sont 15 introduits dans un réacteur et chauffés à 80-90°C pour obtenir la liquéfaction.

Le produit maintenu sous agitation est chauffé à 198°C pendant six heures. Le produit est ensuite désodorisé en étant porté à 260°C sous 1 à 3 mm de Hg pendant 3 heures. Le flux de vapeur est introduit au centre du réacteur à un débit de 15 ml/100 g de mélange/heure pour assurer l'agitation.

20 On obtient un produit de couleur crème solide et cireux à température ambiante. Les caractéristiques physiques du produit sont décrites dans l'exemple 1 du tableau I.

25 **EXEMPLES 2 A 7 :**

Comme décrit ci-dessus pour l'exemple 1, on prépare six autres compositions d'enrobage selon l'invention.

30 Les caractéristiques des enrobages des exemples 1 à 7 ainsi que les caractéristiques d'enrobages de l'état de la technique (exemples comparatifs 1 à 4) sont rapportés au tableau I ci-après.

**TABLEAU I**  
**Caractéristiques des compositions d'enrobage**

Exemples	Caractéristiques du milieu réactionnel								Rapport fonctions alcool / fonctions acide	Rapport molaire fraction B /fraction A	% (en poids)	Rapport fonctions acide
	Fraction d'acides gras à bas point de fusion (B)	% (en poids)	Fraction d'acides gras à haut point de fusion (A)	% (en poids)	diacide	% (en poids)	polyol	% (en poids)				
1 C8/C10	20,5	Ac bénénique	49	Ac oxalique	12	Pentaéry thritol	18	0	0	0,9	1,0	0
2 Coprah hydrogéné	27	Ac bénénique	41	Ac malonique	14	Pentaéry thritol	18	0	0	1,1	1,0	0
3 Coprah hydrogéné	32	Ac bénénique	48	0	0	Pentaéry thritol	20	0	0	1,1	2,0	0
4 C8/C10	23	Ac bénénique	44	Ac oxalique	14	Pentaéry thritol	20	0	0	1,1	1,0	0
5 Coprah hydrogéné	37	Ac bénénique	41	Ac adipique	4	Pentaéry thritol	18	0	0	1,5	1,5	0
6 Coprah hydrogéné	36	Ac bénénique	46	Ac adipique	4	Pentaéry thritol	15	Lotryl 35BA40	10	1,3	1,2	0
7 C8/C10	37	Ac bénénique	47	0	0	Dipenta érythritol	16	0	0	1,7	1,0	0

## TABLEAU I

Caractéristiques des compositions d'enrobage

(suite)

Exemples	Température de fusion °C	Température de cristallisation	Test de pénétration
1	42	41	59
2	39	41	10
3	55	53	
4	40	42	21
5	38	41	84
6	42	38	80
7	49	40	
Exemple comparatif 1 acétoglycérides <sup>(1)</sup>	40	34	54
Exemple comparatif 2 acétoglycérides <sup>(2)</sup>	53	46	90
Exemple comparatif 3 acétoglycérides + esters de colophane			36
Exemple comparatif 4 cire <sup>(3)</sup>	48	45	99

5                             <sup>(1)</sup> mélange d'esters acétiques de mono-, diglycérides et triglycérides additionné de plastifiant

<sup>(2)</sup> esters acétiques de monoglycérides d'huile végétale hydrogénée

<sup>(3)</sup> mélange de paraffines et de cires microcristallines

10                         Les caractéristiques rapportées au tableau ont été déterminées selon les méthodes suivantes.

- Mesure des températures de fusion et de cristallisation par analyse enthalpique différentielle avec un cycle de montée en température 2°C min<sup>-1</sup>

15                         • Test de pénétration ou mesure de la force maximale en fonction du déplacement de la sonde.

Nombre de fonctions acides par gramme de produit ou acidité : détermination par neutralisation par la potasse du produit dispersé dans un solvant organique.

5

**EXEMPLES 8 A 15 :**

Les compositions des exemples 1 à 7 décrits ci-dessus ont été appliquées sur des fromages à pâte pressée non cuite de petit format, d'environ 20 g par trempage au moyen de un ou deux trempages successifs conformément 10 au protocole suivant :

- Fromages tempérés à 13°C – 15°C pendant environ 2h
  - Température du 1<sup>er</sup> bain 50 – 80°C
  - Temps de trempage 0,5 – 2 sec
  - Temps de cristallisation : 10 – 15 secondes
- 15
- 2<sup>ème</sup> bain si nécessaire ; après cristallisation immersion des fromages dans un bain d'eau à environ 2°C pendant 10 minutes ; le poids déposé varie entre 3,8 et 4,2 .

20

Les fromages revêtus de leur enrobage sont notés suivant une échelle allant de 0 à 6 :

0 représentant mauvais et 6 très bon.

Pour la notation, les critères suivants ont été pris en compte :

- aspect : l'aspect recherché étant lisse et sec ;
- touché : le touché souhaitable étant sain et non gras ;
- l'arrachage au tircel : l'effet recherché étant une coupe franche et nette sans écaillage de l'enrobage ;

- extraction du fromage : l'effet recherché étant l'extraction facile sans que celui-ci adhère à la coque d'enrobage ;
- résistance aux cassures : il est souhaitable d'obtenir une absence de fissure et de fracture sur la coque d'enrobage par application d'une pression du doigt.

Les résultats sont rapportés dans le tableau II ci-après.

Ces résultats montrent que les enrobages selon l'invention ont un

- 15 aspect de qualité supérieure aux produits de remplacement de la cire des exemples comparatifs (aspect plus sec, non gras au toucher). Par ailleurs, leurs propriétés d'usage sont stables sur une plage de température plus large que les produits comparatifs correspondant aux plages de température des situations dans lesquelles pourraient se trouver les produits enrobés compte tenu des
- 20 circuits de distribution de ces produits.

TABLEAU II  
Résultats

Critères	1	2	3	4	5	6	7	Exemple comparatif 1	Exemple comparatif 2	Exemple comparatif 3	Exemple comparatif 4
A- Température du bain d'enrobage (°C)	72	60	65	65	65	72	60	60	58	60	74
B- poids d'enrobage (g)	3,7-4,0	4,9	5,2	4,7	3,8	3,8	4,7	3,9	3,9	3,7-4,0	3,7-4,0
C- Evaluation des fromages enrobés :											
C-1 avant ouverture											
Aspect	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Toucher	sec	Gras	sec	gras	sec	sec	sec	Légère-	Légère-	Très gras	Sec
								ment gras	ment gras		
C-2 à l'ouverture à 4°C											
arrachage du tirel	6	2	6	4	6	3	6	5	3	6	

TABLEAU II  
Résultats (suite)

Critères	1	2	3	4	5	6	7	Exemple comparatif 1	Exemple comparatif 2	Exemple comparatif 3	Exemple comparatif 4
								acétoglycérides	acétoglycérides	acéto-glycérides + esters	cire
										de colophane	
extraction du fromage	5	5	6	6	6	4	6	6	6	2	6
résistance à la casse	5	0	4	2	5	2	5	3	3	0	5
C-3 à l'ouverture à 20°C											
arrachage du tirel	5	4	4	6	5	6	6	6	6	6	
extraction du fromage	5	4	4	5	6	6	5	4	4	4	5
résistance à la casse	5	5	3	5	4	6	6	6	6	6	5
C-4 à l'ouverture à 35°C											
arrachage du tirel		Trop mou			6	6	6	Trop mou		5	
extraction du fromage					6	6	4	4		5	
résistance à la casse					6	6	2	6		6	

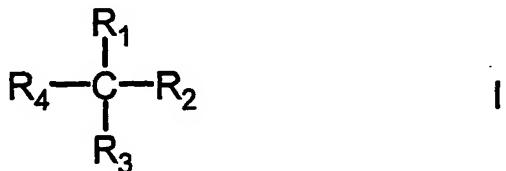
REVENDICATIONS

1. Procédé d'enrobage de fromages, notamment de fromages à pâte pressée, caractérisé en ce que l'on applique sur des fromages entiers ou 5 des portions de fromage, une composition d'enrobage comprenant de 60 % à 100 % en poids d'un produit d'estérification d'au moins un acide gras et d'au moins un polyol à chaîne ramifiée ayant au moins 3 atomes de carbone et au moins 2 groupes OH.

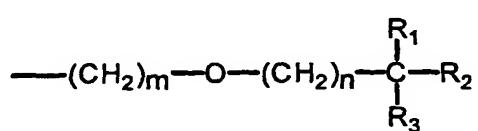
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le 10 polyol comprend au moins 5 atomes de carbone et une chaîne hydrocarbonée saturée.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que le polyol à chaîne ramifiée comprend un groupe néopentylique.

15 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polyol à chaîne ramifiée répond à la formule générale :



dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> identiques ou différents sont choisis parmi un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, notamment méthyle ou éthyle ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, notamment hydroxyméthyle ; ou R<sub>4</sub> représente un groupe



m et n identiques ou différents étant un nombre entier de 1 à 6, 30 avantageusement 1 à 3, de préférence égaux à 1, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> étant tels que définis précédemment, sous réserve que deux parmi R<sub>1</sub> à R<sub>4</sub> au moins représentent un groupe hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyol est choisi parmi le pentaerythritol, l' néopentylglycol, le triméthylolthane, le triméthylolpropane, et le dipentaérythritol.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les 5 acides gras sont constitués par au moins un premier acide gras d'un groupe (A) et au moins un acide gras d'un second groupe (B), le groupe (A) présentant une plage de fusion supérieure à celle du groupe (B) d'au moins 40°C.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les 10 acides gras (A) sont des acides gras saturés ou insaturés ayant plus de 12 atomes de carbone.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les acides gras (A) sont choisis parmi les acides gras hydrogénés de palme et de colza et sont de préférence des acides gras d'huile de colza érucique riche en acide bêhénique.

15 9. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les acides gras (B) sont des acides gras saturés ou insaturés ayant de 1 à 12 atomes de carbone.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les 20 acides gras (B) sont choisis parmi les acides gras de coprah hydrogénés, l'acide octanoïque, l'acide décanoïque et leurs mélanges.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les acides gras (A) sont présents à raison de 50 à 100 % en poids par rapport au poids total des acides gras et les acides gras (B) sont présents à raison de 0 à 50 % en poids par rapport au poids total des acides gras.

25 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, caractérisé en ce que le rapport molaire B/A est compris entre 0,8 et 1,5, de préférence entre 1 et 1,3.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'enrobage comprend au moins un acide 30 polycarboxylique, notamment dicarboxylique en C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>, estérifiée avec le polyol par une ou deux de ses fonctions carboxyliques.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'acide dicarboxylique est choisi parmi l'acide sébacique, l'acide adipique, l'acide

succinique, l'acide malique, l'acide oxalique, en une proportion comprise entre 0 et 20% en poids, par rapport au poids total de l'enrobage.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport fonction alcool (du polyol) sur 5 fonction acides (des acides gras et de l'acide polycarboxylique) est supérieur à 1 et avantageusement compris entre 1 et 2.

16. Procédé selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que la composition d'enrobage comprend de 0 à 20 % en poids d'acide polycarboxylique, notamment dicarboxylique par rapport au poids total de la 10 composition d'enrobage.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition d'enrobage contient un plastifiant compatible avec des aliments notamment un copolymère d'acrylate ou de méthacrylate de butyle et d'éthylène, ou un copolymère d'acétate de vinyle et 15 d'éthylène.

18. Composition d'enrobage pour fromages, caractérisée en ce qu'elle comprend de 60 à 100 % en poids du produit d'estérification d'un polyol à chaîne ramifiée ayant au moins 3 atomes de carbone et au moins 2 groupements OH et

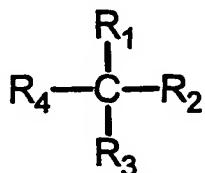
- 20                    - d'au moins un acide gras d'un premier groupe (A), et  
                      - d'au moins un acide gras d'un second groupe (B),

ces acides gras du groupe (A) présentant une plage de fusion supérieure à celle des acides gras du groupe (B) d'au moins 40° C.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisé en ce que 25 le polyol comprend au moins 5 atomes de carbone et une chaîne hydrocarbonée saturée.

20. Composition selon la revendication 18, caractérisé en ce que le polyol à chaîne ramifiée comprend un groupe néopentylique.

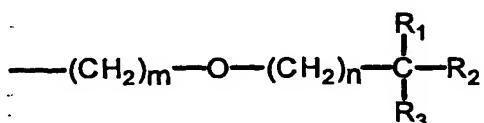
21. Composition selon la revendication 18, caractérisé en ce que 30 le polyol à chaîne ramifiée répond à la formule générale :



I

dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  identiques ou différents sont choisis parmi un groupe alkyle en  $C_1-C_6$ , ou hydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ ; ou  $R_4$  représente un groupe

10



$m$  et  $n$  identiques ou différents étant un nombre entier de 1 à 6, avantageusement 1 à 3, de préférence égaux à 1,  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  étant tels que définis précédemment, sous réserve que deux au moins de  $R_1$  à  $R_4$  représentent 15 un groupe hydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ .

22. Composition selon la revendication 18, caractérisé en ce que le polyol est choisi parmi le pentaerythritol, le néopentylglycol, le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, et le dipentaérythritol.

23. Composition selon l'une des revendications 18 à 22, 20 caractérisée en ce que les acides gras (A) sont des acides gras saturés ou insaturés ayant plus de 12 atomes de carbone.

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée en ce que les acides gras (A) sont choisis parmi les acides gras hydrogénés de palme et de colza et sont de préférence des acides gras d'huile de colza riche en acide 25 bénénique.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 24, caractérisée en ce que les acides (B) sont des acides saturés ou insaturés ayant de 1 à 12 atomes de carbone.

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée en ce 30 que les acides carboxyliques (B) sont choisis parmi les acides gras de coprah hydrogénée, l'acide octanoïque, l'acide décanoïque et leurs mélanges.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 26, caractérisée en ce que (A) est présent à raison de 50 à 75 % en poids par

rapport au poids total des acides gras et (B) est présent à raison de 50 à 100 % en poids par rapport au poids total des acides gras.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 27, caractérisée en ce que le rapport molaire A/B est compris entre 0,8 et 1,5, de 5 préférence entre 1 et 1,3.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 28, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de 0 à 20 %, avantageusement de 3 à 10 % en poids d'un acide polycarboxylique, notamment un acide dicarboxylique, notamment en C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>, l'acide dicarboxylique étant présent sous 10 forme libre et/ou estérifiée avec le polyol.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 29, caractérisée en ce que le rapport nombre de fonctions alcool (du polyol)/nombre de fonctions acides (des acides gras et de l'acide polycarboxylique) est supérieur à 1, avantageusement compris entre 1 et 2.

15 31. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 30, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de 0 à 20 %, avantageusement de 3 à 10 % en poids d'un plastifiant compatible avec des aliments, notamment un copolymère d'acrylate ou de méthylacrylate de butyle et d'éthylène, ou un copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène.

20 32. Procédé de préparation d'une composition d'enrobage selon l'une quelconque des revendications 18 à 31, caractérisé en ce que l'on réalise une réaction d'estérification entre au moins un polyol tel que défini aux revendications 1 à 6 avec au moins un acide gras d'un premier groupe (A) et au moins un acide d'un second groupe (B) tels que définis aux revendications 6 à 12 25 et éventuellement au moins un acide polycarboxylique, notamment dicarboxylique tel que défini aux revendications 13 à 15, et éventuellement on ajoute au produit d'estérification obtenu un plastifiant compatible avec des aliments, notamment un copolymère d'acrylate ou de méthylacrylate de butyle et d'éthylène, ou un copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène.

30 33. Fromage enrobé comprenant un enrobage obtenu selon le procédé des revendications 1 à 17 ou tel que défini aux revendications 18 à 32.